

51

Int. Cl. 2:

B 44 D 2/00

13 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 24 820 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 24 820

21

Aktenzeichen:

P 27 24 820.0-45

22

Anmeldetag:

2. 6. 77

23

Offenlegungstag:

7. 12. 78

31

Unionspriorität:

32 33 34

54

Bezeichnung:

Verfahren und Arbeitsmittel zur Erzeugung von Farbabstrichen auf einer Unterlage

71

Anmelder:

Schwan-Stabilo Schwanhäußer GmbH & Co, 8500 Nürnberg

72

Erfinder:

Jankewitz, Axel, 8500 Nürnberg

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 24 820 A 1



Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Farbabstrichen auf einer Schreib- oder Zeichenunterlage mit einer Tinte, die einen Farbstoff enthält, dessen Farbwirkung nach dem Aufbringen der Tinte auf die Unterlage durch Nachbehandlung mit einer Flüssigkeit verändert wird, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Tinte, die ein Gemisch von Farbstoffen enthält, von denen mindestens einer nach dem Aufbringen der Tinte auf die Unterlage durch eine Nachbehandlung des Abstriches mit einer Bleichflüssigkeit aufgehellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Tinte, welche die Kombination eines roten mit einem blauen Farbstoff oder eines roten mit einem grünen Farbstoff oder eines blauen mit einem orangefarbenen Farbstoff oder eines roten mit einem gelben Farbstoff enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Nachbehandlung des Abstriches nur der in der Farbstoffkombination enthaltene rote Farbstoff ausgebleicht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Kombination eines blauen mit einem orangefarbenen Farbstoff bei der Nachbehandlung des Abstriches nur der blaue Farbstoff ausgebleicht wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Nachbehandlung des Abstriches eine reduzierend wirkende Bleichflüssigkeit, vorzugsweise auf Sulfitbasis, verwendet wird.
6. Arbeitsmittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

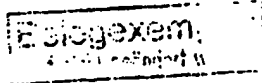
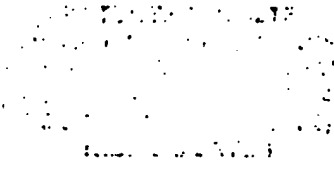
zeichnet, dass es aus einem Set mehrerer jeweils ein Farbstoffgemisch enthaltender Schreibgeräte, insbesondere mit kapillarer Auftragsspitze (Faserschreiber), mit einem Auftragsgerät, vorzugsweise mit kapillarer Auftragsspitze, für die Bleichflüssigkeit besteht.

7. Arbeitsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Schreibgeräte aussenseitig mit Farbinweisen für die Farbe der in ihnen jeweils enthaltenen Tinte und die beim Ausbleichen dieser Tinte bzw. des hiermit hergestellten Abstriches zurückbleibenden Farbe versehen sind.

2724820

2

3



17 726 10/Ko

Firma SCHWAN-STABILO SCHWANHÄUSSER GMBH & CO., Maxfeldstrasse 3,  
8500 Nürnberg

---

Verfahren und Arbeitsmittel zur Erzeugung von Farbab-  
strichen auf einer Unterlage

---

809849/0370

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Farbabstrichen auf einer Schreib- oder Zeichenunterlage mit einer Tinte, die einen Farbstoff enthält, dessen Farbwirkung nach dem Aufbringen der Tinte auf die Unterlage durch Nachbehandlung mit einer Flüssigkeit verändert wird, sowie ein Arbeitsmittel zur Anwendung bzw. Durchführung eines solchen Verfahrens.

Die bekannten Tinten, mit denen sich auf der Unterlage Abstriche herstellen lassen, deren Farbwirkung durch eine Nachbehandlung mit einer Auftragsflüssigkeit veränderbar ist, enthalten Farbstoffe, die ihre Farbe in Abhängigkeit vom pH-Wert verändern. Dementsprechend ist die Nachbehandlungsflüssigkeit so beschaffen, dass der pH-Wert in dem Abstrich bzw. der Unterlage veränderbar bzw. einstellbar ist. Abgesehen davon, dass eine Veränderung des pH-Wertes der Unterlage zu einer Schädigung derselben führen kann, besteht der weitere Nachteil, dass sich eine unerwünschte Änderung der Farbwirkung des Abstriches schon aufgrund des in der Schreibunterlage von Haus aus herrschenden pH-Werts ergeben kann. Dadurch wird aber der Gebrauchswert des ganzen Verfahrens und der hierfür eingesetzten Arbeitsmittel in Frage gestellt, weil es ja darauf ankommt, dass sich die Farbänderung in dem Abstrich nur in kontrollierter Weise erzeugen lassen soll. Nur dann kann der Vorteil, mit einem eine Tinte bestimmter Farbwirkung enthaltenden Schreibgerät nach Wunsch Abstriche unterschiedlicher Farbe erzeugen zu können, voll zum Tragen kommen. Dass nach einer Verbesserung des bekannten Verfahrens bzw. Ausschaltung der diesem anhaftenden Nachteile ein Bedürfnis besteht, wird beispielsweise dadurch deutlich, dass ein Schreibetui, wie es von Schülern benutzt wird, nur einen begrenzten Platz für die Unterbringung von Schreib- und Malstiften zur Verfügung stellt und es somit eine Platzersparnis bedeutet, wenn mit einer einzigen Tinte Abstriche unterschiedlicher Farbwirkung erzeugt

- 4 -

5

werden können. Da die bei den bekannten Verfahren zur Einstellung bzw. Veränderung des pH-Wertes benutzte Nachbehandlungsflüssigkeit für andere verwandte Zwecke nicht verwendbar ist, wird durch das diese Nachbehandlungsflüssigkeit enthaltende Auftragsgerät zusätzlicher Platz in Anspruch genommen.

Dem vorerwähnten Bedürfnis wird erfindungsgemäss durch die Verwendung einer Tinte Rechnung getragen, die ein Gemisch von Farbstoffen enthält, von denen mindestens einer nach dem Aufbringen der Tinte auf die Unterlage durch eine Nachbehandlung des Abstriches mit einer Bleichflüssigkeit aufgehellt wird.

Die erfindungsgemäss verwendete Bleichflüssigkeit ist vorzugsweise auf der Basis einer auf einen der Farbstoffe des in der Tinte enthaltenen Farbstoffgemisches reduzierend wirkenden Sulfidlösung aufgebaut, wie sie allgemein als Löschflüssigkeit für Tinte verwendet (vgl. z.B. DT-OS 22 16 951) und demnach sowieso in von Schülern verwendeten Etuis od.dgl. als Füllung eines zweckentsprechenden Auftragsgeräts bereitgehalten wird. Somit wird für das Auftragsgerät der erfindungsgemässen Nachbehandlungsflüssigkeit kein zusätzlicher Platz in derartigen Etuis beansprucht.

Da die erfindungsgemäss verwendete Tinte hinsichtlich der mit ihr erzeugten Farbwirkung nicht auf eine Veränderung des pH-Werts anspricht, werden auch die vorerwähnten, den bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile ausgeschaltet.

Wenn für die Nachbehandlung des Tintenabstrichs nach der Erfindung eine reduzierend wirkende Lösung für die Ausbleichung eines in dem Farbstoffgemisch enthaltenen Farbstoffes eingesetzt wird, dann muss natürlich der betreffende Farbstoff so beschaffen sein, dass er sich durch eine Reduktion in die Leukoform überführen lässt.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind Zusammensetzungen für bei dem erfindungsgemässen Verfahren anwendbare Tinten angegeben, die verschiedene Farbstoffgemische enthalten. Damit ohne weiteres erkennbar ist, welche Abstrichfarben sich mit einer in dem Schreibgerät enthaltenen Tinte erzeugen lassen, sind an dem Schreibgerät zweckmässigerweise aussenseitig Hinweise auf die Farbe der in ihm enthaltenen Tinte und auf die beim Ausbleichen des mit dieser Tinte hergestellten Abstriches zurückbleibenden Farbe vorgesehen. Dabei kann beispielsweise der Schaft des Schreibgeräts in der ursprünglichen Farbe der Tinte und die Abdeckkappe für die Auftragsspitze in der Farbe der sich bei der Nachbehandlung des Tintenabstrichs ergebenden Farbe ausgeführt sein. Auf diese Weise sind die mit einem Schreibgerät erzeugbaren Farben für den Benutzer leicht wahrnehmbar.

Für die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens schlägt die Erfindung ein Set vor, das aus mehreren jeweils ein Farbstoffgemisch enthaltenden Schreibgeräten, insbesondere mit einer kapillaren Auftragsspitze (Faserschreiber) und einem Auftragsgerät für die Bleichflüssigkeit, das vorzugsweise ebenfalls mit einer kapillaren Auftragsspitze versehen ist, besteht. Die zu einem solche Set zusammengefassten Auftragsgeräte sind zweckmässig zu einer Verpackungseinheit zusammengefasst.

#### Beispiel 1

Eine Tinte mit violetter Farbe, die bei der Bleichbehandlung ihres Abstriches in eine blaue Farbe überführbar ist, hat folgende Zusammensetzung:

2,5	Gew.Teile	Basacrylbrillantrot K-4G (BASF)
1,0	"	" Astrablau 6 GLL (Bayer)
30,0	"	" Diglycol
66,5	"	" Wasser

-5-

7

Beispiel 2

Eine Tinte mit brauner Farbe, die bei der Bleichbehandlung ihres Abstriches in eine grüne Farbe überföhrbar ist, hat folgende Zusammensetzung:

2,0	Gew.Teile	Basacrylbrillantrot X-4G (BASF)
0,6	"	" Astrablau 6 GLL (Bayer)
4,0	"	" Astrazongelb 7 GLL flüssig (Bayer)
30,0	"	" Diglycol
63,4	"	" Wasser

Beispiel 3

Eine Tinte mit schwarzer Farbe, die bei der Bleichbehandlung ihres Abstriches in eine orangefarbene Farbe überföhrbar ist, hat folgende Zusammensetzung:

4,0	Gew.Teile	Duasynsäureblau SN (Hoechst)
3,9	Gew.Teile	Duasynsäureorange GG (Hoechst)
30,0	"	" Diglycol
62,1	"	" Wasser

Beispiel 4

Eine Tinte mit roter Farbe, die bei der Bleichbehandlung ihres Abstriches in eine gelbe Farbe überföhrbar ist, hat folgende Zusammensetzung:

4,1	Gew.Teile	Basacrylbrillantrot X-4G (BASF)
0,8	"	" Auramin Type 8005 (BASF)
0,1	"	" Astrazongelb GL (Bayer)
30,0	"	" Diglycol
65,0	"	" Wasser



- 8 -

8

Beispiel 5

Die für die Nachbehandlung der mit den Tinten entsprechend den vorstehenden Beispielen hergestellten Abstriche verwendete Bleichlösung hatte folgende Zusammensetzung:

800	Gew.Teile	Wasser
220	" "	Glycol
24	" "	Natriumhydroxid
56	" "	Natriumpyrosulfit
50	" "	Natriumkarbonat
1	" "	Alkylarylpolyglykoläther

Your reference: 29617/SH008

(51)

**Int. Cl.<sup>2</sup>: B 44 D 2/00**

(19) **GERMAN FEDERAL REPUBLIC**

**GERMAN PATENT OFFICE**

(11)

**Offenlegungsschrift 27 24 820**

(21)

**File No.: P 27 24 820.0-45**

(22)

**Date of Application: 6/2/77**

(43)

**Date of laying open: 12/7/78**

(30) **Union priority:**

(32) (33) (31) -

(54)

**Title:**

Method and materials for producing colored strokes on a substrate

(71) **Applicant:**

Schwan-Stabilo Schwanhäusser GmbH & Co., 8500 Nürnberg

(72) **Inventor:**

Axel Jankewitz, 8500 Nürnberg

**Application for examination made according to §28b of the Patent Law**

**Patent Claims**

1. Method for producing colored strokes on a writing or drawing substrate with an ink, which contains a dye, with the color appearance of it after application of the ink onto the substrate being altered by post-treatment with a liquid, characterized by the use of an ink which contains a mixture of dyes, of which at least one is lightened after application of the ink onto the substrate by a post-treatment of the stroke with a bleaching fluid.
2. Method according to Claim 1, characterized by the use of an ink which contains a combination of a red with a blue dye or a red with a green dye or a blue with an orange dye or a red with a yellow dye.
3. Method according to Claim 2, characterized by the fact that only the red dye contained in the dye combination is bleached during the post-treatment of the stroke.
4. Method according to Claim 2, characterized by the fact that, in the combination of a blue dye with an orange dye, only the blue dye is bleached during the post-treatment of the stroke.
5. Method according to one or more of the previous Claims, characterized by the fact that a bleaching fluid with a reducing action, preferably based on sulfite, is used for the post-treatment of the stroke.
6. Material for carrying out the method according to one or more of the previous Claims, characterized by the fact that it consists of a set of several writing implements, each containing a dye mixture, especially with a capillary application tip (felt tip?, Faserschreiber), with an application implement for the bleaching fluid, preferably having a capillary application tip.
7. Material according to Claim 6, characterized by the fact that the individual writing implements carry on the outside color information regarding the color of the ink contained in them and the color that remains after bleaching this ink or of the stroke produced with it.

2724820

17 726 10/Ko

SCHWAN-STABILO SCHWANHÄUSSER GMBH & CO., Maxfeldstrasse 3, 8500 Nürnberg

**Method and materials for producing colored strokes on a substrate**

### Description

The invention concerns a method for producing color strokes on a writing or drawing substrate with an ink which contains a dye, the color appearance of which, after application of the ink onto the substrate, is altered by post-treatment with a liquid, as well as a material for using and carrying out such a method.

The known inks, with which strokes can be made on the substrate, the color appearance of which can be altered by a post-treatment with an applied liquid, contain dyes that change their color depending on the pH value. Correspondingly, the post-treatment liquid is created so that the pH value in the stroke or on the substrate can be altered or adjusted. Apart from the fact that an alteration of the pH value of the substrate can lead to damaging the substrate, there is another disadvantage that an undesirable change of the color appearance of the stroke can occur even due to the pH value existing in the writing substrate to start with. However, as a result of this, the use value of the entire process and the materials used for it becomes questionable, because it is important that the color change in the stroke would occur only in a controlled manner. Only then can the advantage of being able to produce strokes of different colors as desired with a writing implement containing an ink with a specific color appearance be completely utilized. That after improvement of the known method or elimination of the disadvantages of it there is still a need, becomes clear, for example, by considering that the pencil box used by students has only a limited place for holding writing or painting instruments, and, thus, when strokes with different color appearance can be produced with a single ink, this means a savings in space. Since, in the method of the art, the post-treatment liquid for adjusting or changing the pH value cannot be used for other purposes, additional space is required for the application implement containing this post-treatment fluid.

According to the invention, the above requirement is taken into consideration by using an ink which contains a mixture of dyes of which at least one becomes lightened after application of the ink onto the substrate by post-treatment of the stroke with a bleaching fluid.

The bleaching fluid used according to the invention is preferably based on a sulfite solution, which reduces one of the dyes of the dye mixture contained in the ink, as it is generally used as

erasing-fluid for ink (see for example, DT-OS 22 16 951) and accordingly, it is present anyway in the pencil box used by students or as a filling of an application implement for this purpose. Thus, the application implement of the post-treatment fluid according to the invention does not require additional space in such a box.

Since the ink used according to the invention does not respond with a color reaction to a change of the pH, the disadvantages of the known method mentioned above are eliminated.

When, according to the invention, a solution with a reducing action is used for the post-treatment of the ink stroke in order to bleach one of the dyes contained in the color mixture, naturally, the respective dye must be designed in such a way that it can be converted to the leuco form by reduction.

In the practical examples which follow, compositions are given for inks that can be used for the method according to the invention, these inks containing different color mixtures. In order that it would be easy to recognize as to which colors can be produced with the ink contained in the writing implement, expediently, information is given on the outside of the writing implement regarding the color of the ink contained in it and also of the color that remains after bleaching the stroke produced with this ink. For example, the shaft of the writing implement can be in the original color of the ink and the cap of the application point can be of a color which remains after post-treatment of the ink stroke. In this way, the colors that can be produced with a writing implement can be easily perceived by the user.

For the application of the method according to the invention, the invention proposes a set, which consists of several writing implements, each containing dyes, especially having a capillary application tip (felt tip?) and an application implement for the bleaching fluid, which is preferably also equipped with an application tip. Expediently, the application implements composing such a set are combined into one package.

**Example 1**

An ink with violet color, which can be converted to a blue color by bleaching of the stroke produced with it, has the following composition:

2.5 parts by weight of Basacryl Brilliant Red X-4G (BASF)  
1.0 parts by weight of Astral Blue 6 GLL (Bayer)  
30.0 parts by weight of diglycol  
66.5 parts by weight of water

**Example 2**

An ink with brown color, which can be converted to a green color by bleaching treatment, has the following composition:

2.0 parts by weight of Basacryl Brilliant Red X-4G (BASF)  
0.6 parts by weight of Astra Blue 6 GLL (Bayer)  
4.0 parts by weight of Astrazone Yellow 7 GLL liquid (Bayer)  
30.0 parts by weight of diglycol  
63.4 parts by weight of water

**Example 3**

An ink with black color, which can be converted to an orange color by bleaching treatment, has the following composition:

4.0 parts by weight of Duasyn Acid Blue SN (Hoechst)  
3.9 parts by weight of Duasyn Acid Orange GG (Hoechst)  
30.0 parts by weight of diglycol  
62.1 parts by weight of water

**Example 4**

An ink with red color, which can be converted to a yellow color by bleaching treatment, has the following composition:

4.1 parts by weight of Basacryl Brilliant Red X-4G (BASF)

0.8 parts by weight of Auramin Type 8005 (BASF)

0.1 part by weight of Astrazone Yellow GL (Bayer)

30.0 parts by weight of diglycol

65.0 parts by weight of water

**Example 5**

The bleaching solution for the post-treatment of the strokes produced with the inks according to the above examples had the following composition:

800 parts by weight of water

220 parts by weight of glycol

24 parts by weight of sodium hydroxide

56 parts by weight of sodium pyrosulfite

50 parts by weight of sodium carbonate

1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether